

(D16)



⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 196 29 675 A 1**

⑤ Int. Cl.⁶:
C08 L 101/12
C 08 L 23/06
C 08 L 23/12
C 08 J 3/20
B 44 C 1/22
// C08L 23/16

⑲ Aktenzeichen: 196 28 675.7
⑳ Anmeldetag: 23. 7. 98
㉑ Offenlegungstag: 29. 1. 98

DE 196 29 675 A 1

⑦① Anmelder:
Merck Patent GmbH, 64293 Darmstadt, DE

⑦② Erfinder:
Solms, Hans-Jürgen, 64319 Pfungstadt, DE; Kieser,
Manfred, Dr., 64291 Darmstadt, DE

⑤④ **Lasermarkierbare Kunststoffe**

⑤⑤ Die vorliegende Erfindung betrifft lasermarkierbare Kunststoffe, die sich dadurch auszeichnen, daß sie als Absorbermaterial ein Gemisch aus Perlglanzpigmenten bzw. nicht glänzenden Metalloxid-beschichteten Glümpigmenten und anorganischen plättchenförmigen Substraten enthalten.

DE 196 29 675 A 1

Die vorliegende Erfindung betrifft lasermarkierbare Kunststoffe, die sich dadurch auszeichnen, daß sie als Absorbermaterial ein Gemisch aus Perlglanzpigmenten bzw. nicht glänzenden Metalloxid-beschichteten Glimmerpigmenten und anorganischen plättchenförmigen Substraten enthalten.

Die Kennzeichnung von Produktionsgütern wird in fast allen Industriezweigen zunehmend wichtiger. So müssen häufig zum Beispiel Produktionsdaten, Verfallsdaten, Barcodes, Firmenlogos, Seriennummern etc. aufgebracht werden. Derzeit werden diese Markierungen überwiegend mit konventionellen Techniken wie Drucken, Prägen, Stempeln und Etikettieren ausgeführt. Wachsende Bedeutung gewinnt aber die berührungslöse, sehr schnelle und flexible Markierung mit Lasern, insbesondere bei Kunststoffen. Mit dieser Technik ist es möglich graphische Beschriftungen, wie z. B. Barcodes, mit hoher Geschwindigkeit auch auf eine nicht plane Oberfläche aufzubringen. Da sich die Beschriftung im Kunststoffkörper selbst befindet, ist sie dauerhaft und abriebbeständig.

Viele Kunststoffe, wie z. B. Polyolefine, lassen sich bisher nur schwierig oder überhaupt nicht mit Laser markieren. Ein CO_2 -Laser, der Licht im Infrarotbereich bei $10,6 \mu\text{m}$ aussendet, bewirkt bei Polyolefinen selbst bei sehr hohen Leistungen nur eine schwache, kaum lesbare Markierung, da der Absorptionskoeffizient der zu verarbeitenden Kunststoffe bei diesen Wellenlängen nicht hoch genug ist, um einen Farbumschlag im polymeren Material zu induzieren. Der Kunststoff darf das Laserlicht nicht völlig reflektieren oder durchlassen, da es dann zu keiner Wechselwirkung kommt. Es darf aber auch nicht zu einer starken Absorption kommen, da in diesem Fall der Kunststoff verdampft und nur eine Gravur zurückbleibt. Die Absorption der Laserstrahlen und somit die Wechselwirkung mit der Materie ist abhängig von dem chemischen Aufbau des Kunststoffes und der verwendeten Wellenlänge des Lasers. Vielfach ist es notwendig, damit Kunststoffe laserbeschriftbar werden, entsprechende Zusatzstoffe, z. B. Absorber, zuzugeben.

Aus dem Artikel "Pearl Lustre Pigments-Characteristics and Functional Effects" in Speciality Chemicals, Mai 1982, Vol. 2, Nr. 2 ist die Verwendung von Perlglanzpigmenten für die Lasermarkierung bekannt. Perlglanzpigmente haben aber den Nachteil, daß sie die koloristische Beschaffenheit des Kunststoffes sehr stark verändern, was oft unerwünscht ist.

In der DE-PS-29 36 926 werden Kunststoffe mit Hilfe verfarbbarer Füllstoffe markiert.

Aus der DE-OS 29 36 926 ist bekannt, die Beschriftung eines polymeren Materials mittels Laserlicht dadurch zu erzielen, daß man dem Kunststoff einen sich bei der Einwirkung von Energiestrahlung verfarbenden Füllstoff wie Ruß oder Graphit beimischt.

Die für die Lasermarkierung bekannten Füllstoffe besitzen aber entweder den Nachteil, daß sie den zu beschriftenden Kunststoff nachhaltig einfärben und folglich die Laserbeschriftung, die üblicherweise eine dunkle Schrift auf einem helleren Untergrund ist, dann nicht mehr ausreichend kontrastreich, d. h. lesbar, ist oder daß, wie z. B. bei Kaolin, die Markierung sehr schwach ist und erst bei hohen Einsatzmengen des Zuschlagstoffes gut sichtbar wird.

Bei der Lasermarkierung von Polyethylen z. B. findet man eine Abhängigkeit des Kontrastes einer Markierung von der Energiedichte des Lasers, in dem Sinne,

daß mit höherer Energiedichte dunklere Markierungen erhalten werden. In Polypropylen, das bei niedrigen Energiedichten im allgemeinen helle Markierungen ergibt, sind nur bei recht hohen Energiedichten auch etwas dunklere Markierungen erzielbar.

Mit den aus dem Stand der Technik bekannten Absorptionsmitteln sind insbesondere bei mittleren Helligkeiten von Einfärbungen (L-Werte zwischen 10 und 80) nur schwer lesbare und keine zweifarbigen (helle und dunkle) Markierungen gleichzeitig möglich.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher lasermarkierbare Kunststoffe zu finden, die unter Einwirkung von Laserlicht eine zweifarbige Lasermarkierung mit hohem Kontrast ermöglichen und bei entsprechender Wahl der Laserenergiedichten auf einer Einfärbung helle und dunkle Markierungen ermöglichen. Der Füllstoff bzw. das erfolgreiche Absorptionsmittel sollte dabei eine sehr helle neutrale Eigenfarbe bzw. die Eigenschaften des zu markierenden vorgefärbten Kunststoffes besitzen oder nur in geringen Mengen eingesetzt werden müssen.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß ein Gemisch aus Perlglanzpigmenten bzw. nicht glänzenden Metalloxid-beschichteten Glimmerpigmenten und anorganischen plättchenförmigen Substraten in mittleren Einfärbungen kontrastreiche, kantenscharfe und zweifarbige Markierungen ermöglichen.

Gegenstand der Erfindung sind daher lasermarkierbare Kunststoffe, dadurch gekennzeichnet, daß Kunststoffe ein Gemisch aus Perlglanzpigmenten bzw. nicht glänzenden Metalloxid-beschichteten Glimmerpigmenten und anorganischen plättchenförmigen Substraten in mittleren Einfärbungen enthalten.

Durch den Zusatz dieses Pigmentgemisches in Konzentrationen von 0,5 bis 10 Gew.% bezogen auf das Kunststoffsystem, vorzugsweise 1 bis 5 Gew.% und insbesondere 1,5 bis 3 Gew.% wird bei der Lasermarkierung ein hoher Kontrast erreicht. Die Konzentration der Pigmente im Kunststoff ist allerdings abhängig von dem eingesetzten Kunststoffsystem und der Energiedichte des CO_2 -Lasers. Der relativ geringe Pigmentanteil verändert das Kunststoffsystem unwesentlich und beeinflußt nicht dessen Verarbeitbarkeit. Das Pigmentgemisch aus Perlglanzpigment bzw. nicht glänzenden Metalloxid-beschichteten Glimmerpigmenten und anorganischen plättchenförmigen Substraten kann in nahezu allen denkbaren Verhältnissen eingesetzt werden. Mischungen aus 1 Teil Perlglanzpigment und 1—10 Teilen anorganischen plättchenförmigen Substraten, vorzugsweise 2—8 Teilen, insbesondere 3—5 Teilen der anorganischen plättchenförmigen Substrate haben sich als besonders geeignet erwiesen.

Transparente Kunststoffe mit derartigen Pigmenten in Reineinfärbung dotiert zeigen weitgehend ein leicht metallisches Schimmern, behalten aber ihre Transparenz. Durch den Zusatz von 0,2 bis 10 Gew.%, vorzugsweise 0,5 bis 3 Gew.% an deckenden Pigmenten, wie z. B. Titandioxid, kann dieser metallische Glanz bei Bedarf völlig überdeckt werden. Ferner können den Kunststoffen Farbpigmente zugesetzt werden, die farbliche Variationen jeder Art zulassen und gleichzeitig eine Beibehaltung der Lasermarkierung gewährleisten.

Die für die Markierung geeigneten anorganischen plättchenförmigen Substrate sind SiO_2 -Flakes, Schichtsilikate wie geglähter und ungeglähter Glimmer, Glas, Talk, Kaolin oder Sericit, während als Glimmer besonders bevorzugt Muscovit, Biotit, Phlogopit, Vemiculit sowie auch synthetische Glimmer eingesetzt werden.

Als Schichtsilikat wird vorzugsweise Glimmer eingesetzt. Die Schichtsilikate weisen Teilchengrößen von 1–150 nm, vorzugsweise 5–60 nm, auf.

Alle bekannten Perlglanzpigmente können als Absorbermaterial verwendet werden, wie sie z. B. in den deutschen Patenten und Patentanmeldungen 14 67 468, 19 59 998, 20 09 566, 22 14 545, 22 15 191, 22 44 298, 23 12 331, 25 22 572, 31 37 808, 31 37 809, 31 51 343, 31 51 354, 31 51 355, 32 11 602, 32 35 017 und 38 42 330 beschrieben sind. Besonders bevorzugt werden jedoch Perlglanzpigmente auf Basis von mit Metalloxiden, insbesondere Titan-dioxid und/oder Eisenoxid, beschichteten Glimmerschuppen eingesetzt. Nicht glänzende mit Metalloxiden beschichtete Glimmerpigmente sind aus DE 43 40 146 und DE 19 546 058 bekannt.

Als Absorbermaterial kann auch eine Kombination aus einem Gemisch verschiedener Schichtsilikate bzw. ein oder mehreren Perlglanzpigmenten eingesetzt werden.

Alle bekannten Kunststoffe wie sie z. B. im Ullmann, Bd. 15, S. 457 ff., Bd. 15, Verlag VCH beschrieben werden, können für die Lasermarkierung Anwendung finden. Geeignete Kunststoffe sind z. B. Polyethylen (PE), Polypropylen (PP), Polyester, Polyphenylenoxid, Polyacetal, Polybutylenterephthalat, Polymethylmethacrylat, Polyvinylacetal, Butadien-Styrol (ABS), Acrylnitril-Styrol-Acrylester (ASA), Polycarbonat, Polyethersulfon, Polyetherketone und ihre Copolymere und/oder deren Mischungen. Insbesondere geeignet sind Polyolefine aufgrund ihrer mechanischen Eigenschaften und den kostengünstigen Verarbeitungsmethoden.

Vorzugsweise werden PE—HD, PE—LD, PE—LLD und PP sowie PE— und PP-Copolymere eingesetzt.

Die Einarbeitung des Pigmentgemisches in den Kunststoff erfolgt, indem das Kunststoffgranulat mit dem Schichtsilikat und Perlglanzpigment mischt. Die beiden Pigmente können einzeln, gleichzeitig oder nacheinander, oder als Gemisch zugegeben werden. Anschließend wird der Pigmente Kunststoff dann unter Wärmeeinwirkung verformt. Dem Kunststoffgranulat können bei der Einarbeitung der Pigmente gegebenenfalls Haftmittel, organische polymerverträgliche Lösungsmittel, Stabilisatoren und/oder unter den Arbeitsbedingungen temperaturstabile Tenside zugesetzt werden. Die Herstellung der Kunststoffgranulat/Pigment-Mischung erfolgt in der Regel so, daß in einem geeigneten Mischer das Kunststoffgranulat vorgelegt, mit eventuellen Zusätzen benetzt wird und danach die Pigmente bzw. das Pigmentgemisch zugesetzt und untergemischt werden. Die so erhaltene Mischung kann dann direkt in einem Extruder oder einer Spritzgießmaschine verarbeitet werden. Die bei der Verarbeitung gebildeten Formkörper zeigen meist eine sehr homogene Verteilung der Pigmente. Auch in Form von Masterbatches läßt sich das Pigmentgemisch zur Einfärbung von thermoplastischen Kunststoffen einsetzen. Auf diese Weise lassen sich auch die höchsten Anforderungen an die Pigmentdispargierung erfüllen. Zuletzt findet die Lasermarkierung, vorzugsweise mit einem CO₂-Laser, statt.

Die Beschriftung mit dem Laser erfolgt derart, daß der Probenkörper in den Strahlengang eines gepulsten Lasers, vorzugsweise eines CO₂-Lasers gebracht wird. Ferner ist eine Beschriftung mit einem Nd—YAG- oder einem Excimer-Laser möglich. Jedoch sind auch mit anderen herkömmlichen Lasertypen, die eine Wellenlänge in einem Bereich hoher Absorption des verwendeten Pigments aufweisen, die gewünschten Ergebnisse zu erzielen. Der erhaltene Farbton und die Farbtiefe werden

durch die Laserparameter, wie die Bestrahlungszeit und Bestrahlungsleistung, bestimmt. Niedrige Energiedichten führen im pigmentierten Kunststoffsystem zu hellen Markierungen, während hohe Energiedichten zu dunklen Markierungen führen. Die Leistung der verwendeten Laser hängt von der jeweiligen Anwendung ab und kann im Einzelfall vom Fachmann ohne weiteres ermittelt werden.

Die Verwendung des erfindungsgemäßen pigmentierten Kunststoffes kann auf allen Gebieten erfolgen, wo bisher übliche Druckverfahren zur Beschriftung von Kunststoffen eingesetzt werden. Beispielsweise können Formkörper aus dem erfindungsgemäßen Kunststoff in der Elektro-, Elektronik- und Kraftfahrzeugindustrie Anwendung finden. Die Kennzeichnung und Beschriftung von z. B. Kabeln, Leitungen, Zierleisten bzw. Funktionsteilen im Heizungs-, Lüftungs- und Kühlbereich oder Schalter, Stecker, Hebel und Griffe, die aus dem erfindungsgemäßen Kunststoff bestehen, können selbst an schwer zugänglichen Stellen mit Hilfe von Laserlicht markiert werden. Weiterhin kann das erfindungsgemäße Kunststoffsystem aufgrund seines geringen Schwermetallanteils bei Verpackungen im Lebensmittelbereich oder im Spielzeugbereich eingesetzt werden. Die Markierungen auf den Verpackungen zeichnen sich dadurch aus, daß sie wisch- und kratzfest, stabil bei nachträglichen Sterilisationsprozessen, hygienisch rein beim Markierungsprozeß aufbringbar sind. Komplette Etikettenbilder können dauerhaft auf die Verpackung für ein Mehrwegsystem aufgebracht werden. Ein weiteres wichtiges Anwendungsgebiet für die Laserbeschriftung sind Kunststoffmarken zur individuellen Kennzeichnung von Tieren, sogenannte Gattle Tags oder Ohrmarken. Die Lasermarkierung von Kunststoffgegenständen bzw. Formkörpern, die aus dem erfindungsgemäßen Kunststoff bestehen, ist somit möglich.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern ohne sie jedoch zu begrenzen. Die Rezepturan-gaben sind in Gewichtsprozent angegeben und beziehen sich auf das bereits eingefärbte Material (Kunststoff + Pigment).

Beispiele

Beispiel 1

Ein blaugrünes PE—HD-Granulat wird mit 0,3% Iridin 120 (mit TiO₂ beschichtetes Glimmerpigment der Teilchengröße 5–20 nm der Fa. E. Merck, Darmstadt) und 1,5% Iridin LS 800 (Glimmerpulver mit Teilchen < 15 nm) pigmentiert und auf einer Spritzgießmaschine verarbeitet. Das erhaltene Formteil (Plättchen) wird anschließend mit einem CO₂-Laser beschriftet. Das Plättchen zeigt bei einer Geometrie von 45°/0° folgende Lab-Werte: L = 55,3; a = -46,5; b = -12,7.

Die Markierung mit dem CO₂-Laser zeigt bei niedriger Energiedichte (-2 J/cm²) eine deutliche helle Markierung und bei einer Energiedichte von 14 J/cm² eine dunkle Markierung.

Beispiel 2

Ein blaues PE—HD-Granulat, das mit 0,5% Iridin 100 Silberperl (mit TiO₂ beschichtetes Glimmerpigment der Teilchengröße 10–60 nm der Fa. E. Merck, Darmstadt) perlglanzend eingefärbt ist, wird durch Zusatz von 2,5% Iridin LS 800 im Spritzguß verarbeitet. Der fertige Spritzling läßt sich je nach Energiedichte des

Laserstrahl hell (Energiedichte $\sim 3 \text{ J/cm}^2$) bzw. grau (Energiedichte $\sim 12 \text{ J/cm}^2$) markieren. Die Farbe der Spritzlinge kann mit $L = 40,6$; $a = -17,5$; $b = -32,6$ bei einer Geometrie von $45^\circ/0^\circ$ gemessen werden.

durch ihren hohen Kontrast aus und waren gut lesbar. Ein Aufschäumen des Kunststoffsystems wurde nicht beobachtet.

Vergleichsbeispiel 1

Ein blaugrünes PE-Granulat wird mit 0,3% Iridin 120 eingefärbt und anschließend auf einer Spritzgießmaschine verarbeitet. Das erhaltene Formteil (Plättchen) wird anschließend mit einem CO_2 -Laser beschriftet. Mit zunehmender Energiedichte ($\sim 14 \text{ J/cm}^2$) des Lasers wird die Beschriftung immer dunkler.

Vergleichsbeispiel 2

Ein blaugrünes PE-Granulat wird mit 2% Iridin LS 800 (Glimmerpulver mit Teilchen $< 15 \mu\text{m}$, gegläht) pigmentiert und auf einer Spritzgießmaschine verarbeitet. Die Markierung zeigt eine helle, von der Energiedichte nur wenig abhängige, Beschriftung ($2-14 \text{ J/cm}^2$).

Beispiel 3

Ein PP-Granulat (PP-HD, Stamylen PPH 10 der Fa. DSM) wird mit 0,5% Iridin[®] 123, 1,5% Iridin[®] LS 800 und 0,1% PV Echtblau (Hoechst AG) pigmentiert und auf einer Spritzgießmaschine verarbeitet.

Beispiel 4

Analog Beispiel 3, aber
0,5% Iridin[®] 123
0,5% Iridin LS 800 und
0,1% PV Echtblau

Beispiel 5

Analog Beispiel 3, aber
0,5% Iridin[®] LS 810 (TiO_2 auf Glimmer)
0,3% Iridin[®] LS 800
0,1% PV Echtblau

Beispiel 6

Ein PE-Granulat (PE-HD, Hostalen GA 7260, Hoechst AG) wird mit 0,5% Iridin[®] 502, und 0,5% Iridin[®] LS 800 pigmentiert und auf einer Spritzgießmaschine verarbeitet.

Beispiel 7

Analog Beispiel 6, aber
0,5% Iridin 502 (mit Fe_2O_3 beschichtetes Glimmerpigment)
1,0% Iridin LS 800

Beispiel 8

Analog Beispiel 7, aber
0,5% Iridin[®] 502
1,5% Iridin[®] LS 800

Die Beschriftung der Muster aus den Beispielen 3-8 erfolgte bei jeder Rezeptur jeweils mit 4 Energiedichten, helle Markierungen wurden bei Energiedichten von $2,5 \text{ J/cm}^2$, $3,2 \text{ J/cm}^2$ und $7,2 \text{ J/cm}^2$ und dunkle Energiedichten bei $9,3 \text{ J/cm}^2$ und $30,8 \text{ J/cm}^2$ erzielt.

Die kantenscharfen Markierungen zeichneten sich

Patentansprüche

1. Lasermarkierbare Kunststoffe, dadurch gekennzeichnet, daß die Kunststoffe als Absorbermaterial ein Pigmentgemisch, bestehend aus Perlglanzpigmenten bzw. nicht glänzenden Metalloxidbeschichteten Glimmerpigmenten und anorganischen plättchenförmigen Substraten, enthalten.
2. Lasermarkierbare Kunststoffe nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis Perlglanzpigment bzw. nicht glänzendes Metalloxidbeschichtetes Glimmerpigment und anorganischem plättchenförmigen Substrat im Pigmentgemisch 1 : 1 bis 1 : 10 beträgt.
3. Lasermarkierbare Kunststoffe nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das anorganische plättchenförmige Substrat Glimmer ist.
4. Lasermarkierbare Kunststoffe nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Perlglanzpigment bzw. das nicht glänzende Metalloxid beschichtete Glimmerpigment ein mit TiO_2 und/oder Fe_2O_3 beschichtetes Glimmersubstrat ist.
5. Lasermarkierbare Kunststoffe nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil des Pigmentgemisches 0,5 bis 10 Gew.%, bezogen auf das Kunststoffsystem, beträgt.
6. Lasermarkierbare Kunststoffe nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Kunststoff Polyethylen oder Polypropylen ist.
7. Lasermarkierbare Kunststoffe nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich Farbpigmente enthalten.
8. Verwendung der lasermarkierbaren Kunststoffe nach Anspruch 1 als Material zur Herstellung von Formkörpern, die mit Hilfe von Lasern, insbesondere CO_2 -Lasern, markiert werden.
9. Formkörper bestehend aus dem lasermarkierbaren Kunststoff nach Anspruch 1.